

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **09-309728**

(43)Date of publication of application : **02.12.1997**

(51)Int.Cl.

**C01G 23/00**

**H01M 4/02**

**H01M 4/04**

**H01M 4/06**

**H01M 4/58**

**H01M 6/16**

**H01M 10/40**

(21)Application number : **09-082324**

(71)Applicant : **ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD**

(22)Date of filing : **14.03.1997**

(72)Inventor : **FUKITA TOKUO**  
**KINOSHITA YOSHIKI**

(30)Priority

Priority number : **08 90405**    Priority date : **18.03.1996**    Priority country : **JP**

(54) **LITHIUM TITANATE, ITS PRODUCTION AND LITHIUM BATTERY USING THE SAME**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce dense, flaky or plate-like lithium titanate controlled in particle size and shape by carrying out heat treatment of lithium titanate hydrate obtained by reacting a specific titanic acid compound with a lithium compound in water.

**SOLUTION:** A titanium compound is reacted with an ammonium compound in water at 0–50°C to afford a titanic acid compound. Then, the titanic acid compound is reacted with a lithium compound, as necessary, in water containing 0.01–5mol/L ammonium compound at ≤50°C and the reaction product is dried to give lithium titanate hydrate. Then, the lithium titanate hydrate is subjected to heat treatment at 700–1300°C to produce the object flaky or plate-like dense lithium titanate having 0.01–1m<sup>2</sup> specific surface area, 0.1–50μm longest particle diameter and 0–0.005ml/g porosity.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-309728

(43)公開日 平成9年(1997)12月2日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G	23/00		C 0 1 G 23/00	B
H 0 1 M	4/02		H 0 1 M 4/02	D
	4/04		4/04	A
	4/06		4/06	X
	4/58		4/58	
審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 13 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願平9-82324	(71)出願人	000000354 石原産業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号
(22)出願日	平成9年(1997)3月14日	(72)発明者	吹田 徳雄 滋賀県草津市西淀川二丁目3番1号 石原 産業株式会社応用研究所内
(31)優先権主張番号	特願平8-90405	(72)発明者	木下 義樹 滋賀県草津市西淀川二丁目3番1号 石原 産業株式会社応用研究所内
(32)優先日	平8(1996)3月18日		
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

(54)【発明の名称】 チタン酸リチウムおよびその製造方法ならびにそれを用いてなるリチウム電池

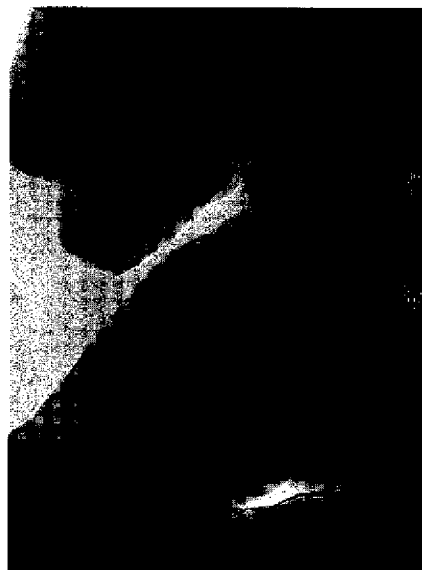
(57)【要約】

図面代用写真

【課題】 薄片状あるいは板状の粒子形状を有する緻密なチタン酸リチウム、さらには、粒子の大きさや形状が制御されたチタン酸リチウムを提供すること。

【解決手段】 チタン化合物とアンモニウム化合物とを水中で反応させてチタン酸化合物を得る工程、該チタン酸化合物とリチウム化合物とを水中で反応させてチタン酸リチウム水和物を得る工程、該チタン酸リチウム水和物を熱処理する工程からなる。

【効果】 本発明のチタン酸リチウムは、リチウムイオンのドーブ、脱ドーブをすみやかに行うことができるため、リチウム電池用負極などの特性に優れたものとなる。また、本発明のチタン酸リチウムは、緻密であり、しかも、粒子の大きさや形状が制御されているため、紫外線吸収材などの種々の用途に利用できる有用な化合物である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 薄片状あるいは板状の粒子形状を有することを特徴とする緻密なチタン酸リチウム。

【請求項2】  $0.01 \sim 1 \text{ m}^2 / \text{g}$  の範囲の比表面積を有することを特徴とする請求項1に記載の緻密なチタン酸リチウム。

【請求項3】  $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$  の範囲の最長粒子径を有することを特徴とする請求項1に記載の緻密なチタン酸リチウム。

【請求項4】 チタン化合物とアンモニウム化合物とを水中で反応させてチタン酸化合物を得る工程、該チタン酸化合物とリチウム化合物とを水中で反応させてチタン酸リチウム水和物を得る工程、該チタン酸リチウム水和物を熱処理する工程からなることを特徴とする緻密なチタン酸リチウムの製造方法。

【請求項5】 チタン酸化合物とリチウム化合物とを水中で水熱処理してチタン酸リチウム水和物を得ることを特徴とする請求項4に記載の緻密なチタン酸リチウムの製造方法。

【請求項6】 水熱処理をアンモニウム化合物の存在下で行うことを特徴とする請求項5に記載のチタン酸リチウムの製造方法。

【請求項7】 請求項1に記載の緻密なチタン酸リチウムからなることを特徴とするリチウム電池用負極。

【請求項8】 請求項7に記載の負極を用いてなることを特徴とするリチウム電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム電池の負極材料などに有用な化合物であるチタン酸リチウムおよびその製造方法ならびにそれを用いてなるリチウム電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】チタン酸リチウムは一般式  $\text{Li}_x \text{Ti}_y \text{O}_4$  で表される化合物であり、代表的化合物としては  $\text{Li}_{2.67} \text{Ti}_{1.33} \text{O}_4$ 、 $\text{LiTi}_2 \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.33} \text{Ti}_{1.67} \text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.14} \text{Ti}_{1.71} \text{O}_4$  などがある。このチタン酸リチウムを得るには、酸化チタンとリチウム化合物との混合物を  $700 \sim 1600^\circ\text{C}$  の温度で熱処理する方法が用いられている（特開平6-275263号を参照）。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】前記の従来技術の方法で得られるチタン酸リチウムは、粒子間の焼結が不均一に起こった焼結体であるため、粒子の大きさや形状が制御できないという問題がある。さらには、チタン酸リチウムを得る反応が酸化チタン粉末とリチウム化合物粉末との固相反応であるため、高温の熱処理を行っても反応性が悪く、原料粉末が多く残存するという問題もある。一方、酸化チタンとリチウム化合物との混合物を  $700^\circ\text{C}$  以下の低い温度で熱処理しても、反応が進まずチタン酸リチウムを得られないという問題がある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、リチウム電池の負極材料などに有用なチタン酸リチウムを得るべく種々検討した結果、特定の方法で得られたチタン酸リチウム水和物を熱処理すると薄片状あるいは板状の粒子形状を有する緻密なチタン酸リチウムが得られること、しかも、粒子の大きさや形状が制御されたチタン酸リチウムであることなどを見出し、その後さらに検討して、本発明を完成した。

【0005】すなわち、本発明は、薄片状あるいは板状の粒子形状を有するチタン酸リチウム、さらには、粒子の大きさや形状が制御されたチタン酸リチウムを提供することにある。また、本発明は、前記のチタン酸リチウムを効率よく得る方法を提供することにある。さらに、本発明は、前記のチタン酸リチウムを用いたリチウム電池用負極、さらには、それを用いたリチウム電池を提供することにある。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明は、一般式  $\text{Li}_x \text{Ti}_y \text{O}_4$  で表されるチタン酸リチウムに関するものであって、チタン酸リチウムの単一相であってもチタン酸リチウムと酸化チタンとの混合物であってもよい。前記一般式中のX、Yの値は、 $X/Y$ の値で表して  $0.5 \sim 2$  の範囲が好ましい組成物となる値である。本発明のチタン酸リチウムは、薄片状あるいは板状の粒子形状を有することを特徴とするものであり、その粒子形状が制御されている。チタン酸リチウム粒子が薄片状あるいは板状の粒子形状を有すると、リチウムイオンのドーブ、脱ドーブをすみやかに行うことができるため、リチウム電池用負極などの特性に優れたものとなる。この薄片状あるいは板状には、鱗片状、雲母状、薄膜状、厚膜状といわれる形状を包含し、このような粒子形状は電子顕微鏡観察により確認することができる。

【0007】また、本発明の好ましいチタン酸リチウムは微粒子状に大きさが制御されたものである。その粒子径（最長径）は適宜設計することができるが、リチウム電池の負極材料などに用いる際の特性に優れていることから、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$  が好ましい範囲であり、 $0.2 \sim 30 \mu\text{m}$  がより好ましい範囲である。さらに、本発明のチタン酸リチウムは、粒子間の焼結が生じておらず、しかも、粒子内の空隙が実質的に消失し緻密なものが好ましい。本発明の緻密なチタン酸リチウムとは、空隙量が  $0 \sim 0.005 \text{ ml/g}$  程度のものである。また、その比表面積は好ましくは  $0.01 \sim 1 \text{ m}^2 / \text{g}$  程度であり、より好ましくは  $0.05 \sim 1 \text{ m}^2 / \text{g}$  の範囲である。

【0008】次に、本発明はチタン酸リチウムの製造方法であって、①チタン化合物とアンモニウム化合物とを

水中で反応させてチタン酸化合物を得る工程、②該チタン酸化合物とリチウム化合物とを水中で反応させてチタン酸リチウム水和物を得る工程、③該チタン酸リチウム水和物を熱処理する工程からなることを特徴とする。まず、前記①の工程はチタン酸の化合物を得る工程であって、それに用いるチタン化合物としては、硫酸チタン、硫酸チタニル、塩化チタンなどの無機チタン化合物やチタンアルコキシドなどの有機チタン化合物を用いることができ、特に、チタン酸リチウム内の不純物残量を少なくできる塩化チタンが好ましい。また、アンモニウム化合物としては、アンモニア水、炭酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウムなどを用いることができる。このアンモニウム化合物に代えて、ナトリウム化合物、カリウム化合物などのアルカリ金属化合物を用いると、得られるチタン酸化合物内にナトリウムやカリウムの元素が残留し、その後の工程の加熱脱水の際に粒子間の焼結を引き起こし、粒子の大きさや形状を不均一にしやすいため好ましくない。前記のチタン化合物とアンモニウム化合物とを水中で混合することにより反応が進み、オルトチタン酸 ( $H_4TiO_4$ ) またはその水素イオンがアンモニウムイオンに置換された  $H_{4-n}(NH_4)_nTiO_4$  (N  $H_4$ )<sub>n</sub>  $TiO_4$  で表される化合物であるチタン酸化合物が得られる。 $H_{4-n}(NH_4)_nTiO_4$  のアンモニウムイオンの置換量は、反応の際のアンモニウムイオン濃度、遊離水酸基濃度、水素イオン濃度や反応温度などの条件を調整することにより任意に変えられる。得られるチタン酸化合物の粒子径はその後の工程で得られるチタン酸リチウムの粒子径に影響を及ぼすため、前記の反応温度を0～50℃の範囲に設定して行くと微粒子状のチタン酸化合物が得られ、さらには、微粒子状のチタン酸リチウムが得られるため好ましく、より好ましい温度範囲は5～40℃であり、もっとも好ましい温度範囲は10～30℃である。

【0009】このようにして得られたチタン酸化合物を、必要に応じて、汙過したり、洗浄したり、酸洗浄したり、あるいは乾燥したりしてもよい。

【0010】次の②の工程は、前記①の工程で得られたチタン酸化合物を用いてチタン酸リチウム水和物を得る工程であって、該チタン酸化合物とリチウム化合物とを水中で反応させる工程である。前記のリチウム化合物としては、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウムなどの水可溶性リチウム化合物を用いることができる。このリチウム化合物とチタン酸化合物とを水中で混合することにより反応が進む。この反応の温度を50℃以上になると、結晶性の優れたチタン酸リチウム水和物が得られるため好ましい。より好ましい温度範囲は100℃以上であり、さらに好ましい温度範囲は100～250℃であり、もっとも好ましい温度範囲は130～200℃である。100℃以上の温度で反応を行う場合には、リチウム化合物とチタン酸化合物とを

オートクレーブに入れ、飽和蒸気圧下または加圧下で水熱処理するのが好ましい。この水熱処理をアンモニウム化合物の存在下で行うと、より低い水熱処理温度でも結晶性のよい形状の整ったチタン酸リチウム水和物が得られるため、より好ましい。水熱処理の際に存在させるアンモニウム化合物としては、アンモニア水、アンモニアガス、炭酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウムなどを用いることができる。存在させるアンモニウム化合物の量は0.01～5モル/1程度であり、好ましくは0.1～3モル/1である。このような水熱処理により、積層構造を有するチタン酸リチウム水和物を得ることができる。

【0011】このようにして得られたチタン酸リチウム水和物を汉過し、必要に応じて洗浄したり、乾燥したりしてもよい。乾燥の温度は、チタン酸リチウム水和物が結晶水を放出する温度以下の温度であれば適宜設定することができ、30～200℃程度の温度が適当である。

【0012】さらに次の③の工程は、前記②の工程で得られたチタン酸リチウム水和物を熱処理してチタン酸リチウムを得る工程である。熱処理の温度は適宜設定できるが、粒子内の焼結が起こり粒子内の空隙が消失する程度の温度から粒子間の焼結が起こるまでの温度が好ましい。この熱処理の温度範囲は、チタン酸リチウム水和物の組成や結晶水の量などで異なる場合があると考えられるが、概ね700～1300℃程度であり、緻密なチタン酸リチウムを得るうえでは、700～1100℃の範囲がより好ましく、700～1000℃の範囲がもっとも好ましい。このようにして本発明のチタン酸リチウムが得られる。

【0013】次に、本発明は、前記のチタン酸リチウムからなるリチウム電池用負極であり、さらには、その負極を用いてなるリチウム電池である。リチウム電池用負極は、本発明のチタン酸リチウムにカーボンブラックなどの導電材とフッ素樹脂などのバインダとを加え、適宜成形して得られる。また、リチウム電池は、前記の負極と正極と電解液とを備える。正極には、リチウム含有二酸化マンガン、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、五酸化バナジウムなどの常用の材料を用いることができる。また、電解液には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1、2-ジメトキシエタンなどの溶媒に  $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiBF_4$  などのリチウム塩を溶解させたものなどの常用の電解液を用いることができる。これらの材料をそれぞれ組み合わせてリチウム電池を構成することができる。

【0014】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0015】実施例1

(1) チタン酸化合物の合成

514ツ口フラスコに、28重量%のアンモニア水911mlと純水1339mlとを入れ、攪拌下、溶液の温度が10～15℃になるように氷冷しながら、1.25モル/lの四塩化チタン水溶液2250mlを2時間かけて加え、その後、1時間熟成して沈殿物を得た。熟成後のpHは8.85であり、 $TiO_2$ 濃度は50g/lであり、遊離水酸基濃度は0.5モル/lであった。

【0016】次に、前記の熟成後のスラリーに、35重量%の塩酸199mlを純水300mlで希釈した塩酸水溶液を1時間かけて添加してpHを5.50に調整した後、そのpHを保持しながら1時間熟成した。その後、沈殿物を濾過し、洗浄して、アンモニア、塩素イオンを除去した後、得られた濾過ケーキをリパルプして $TiO_2$ 濃度50g/lのスラリーにした。次いで、氷冷しながら、このスラリーに、35重量%の塩酸26mlを純水104mlで希釈した塩酸水溶液を1時間かけて添加してpHを5.50に調整した後、そのpHを保持しながら1時間熟成し、次いで、沈殿物を濾過し、洗浄して、チタン酸化合物を得た。

【0017】このようにして得られたチタン酸化合物少量を50℃の温度で乾燥して、その物性を調べた。その結果、このチタン酸化合物は、微細な粒子の集合体（不定形）であり、X線的に非晶質であった。また、化学分析によると、その成分割合は、 $Ti$  47.0重量%、 $NH_4$  1.44重量%、 $Cl$  0.07重量%であり、その組成は $H_{3.92}(NH_4)_{0.08}TiO_4$ であると推定される。さらに、DSC分析によると、111℃で脱水し、440℃でアナターゼに結晶化することがわかった。

【0018】(2)チタン酸リチウム水和物の合成  
前記(1)で得られたチタン酸化合物をリパルプして $TiO_2$ 濃度55.02g/lのスラリーを得た。このスラリーのpHは6.90であり、導電率は330 $\mu S/cm$ であった。このスラリー3.64lを514ツ口フラスコに仕込み、スラリーの温度が10～15℃になるように氷冷しながら、84.97gの水酸化リチウム水塩を純水360mlに溶解した水溶液を1時間かけて加え、その後、1時間熟成した。添加終了後のスラリーのpHは12.1であり、 $TiO_2$ 濃度は50g/lであった。また、添加したリチウム化合物は、 $Li/Ti$ モル比が0.8であった。次に、このようにして得られたスラリーをオートクレーブに仕込み、190℃の温度で2時間水熱処理した。水熱処理後のスラリーは、ペースト状に増粘しており、pHは13であり、アンモニア臭がした。次いで、水熱処理後のスラリーを濾過した

後、洗浄せずに50℃の温度で乾燥して、チタン酸リチウム水和物を得た。

【0019】このようにして得られたチタン酸リチウム水和物の物性を調べた。その結果、このチタン酸リチウム水和物は、電子顕微鏡観察により、長径が1 $\mu m$ 、短径が0.8 $\mu m$ 、厚さ16nm程度の極薄い板状形状を有する微粒子であって、厚み方向に4層程度重なった積層構造を有し、その層間隔はおよそ4nmであることがわかった。また、X線回折の回折パターンから、結晶性に優れていることがわかった。さらに、化学分析によると、その成分割合は、 $Ti$  45.6重量%、 $Li$  5.37重量%、 $NH_4 < 0.01$ 重量%、 $Cl < 0.005$ 重量%であり、その組成は熱処理による減量から $Li_{1.33}Ti_{1.67}O_4 \cdot H_2O$ であると推定される。さらに、DSC分析によると、75℃で附着水が脱離し、215℃で結晶水を放出して $Li_{1.33}Ti_{1.67}O_4$ に相転移し、337℃で結晶化することがわかった。

【0020】(3)チタン酸リチウムの合成  
前記(2)で得られたチタン酸リチウム水和物を瑪瑙乳鉢で粉碎した後、粉碎物15gをアルミナ坩堝に計り取り、800℃の温度に設定した電気炉に入れ、2時間大気中で加熱脱水して、本発明のチタン酸リチウム（試料A）を得た。

【0021】このようにして得られたチタン酸リチウムの物性を調べた。その結果、このチタン酸リチウムは、電子顕微鏡観察により、最長粒子径が3～4 $\mu m$ 程度の極薄い板状形状を有する微粒子であることがわかった。次に、BET方式による比表面積の測定結果と窒素吸着による空隙量の測定結果を表1に示す。なお、空隙量の測定には、日本ベル社製、ベルソーブー28を用いた。この結果から、比表面積が小さく、空隙量が少ない緻密なチタン酸リチウムであることがわかった。また、X線回折の回折パターンから $Li_{1.33}Ti_{1.67}O_4$ であること、さらに、表2に示すような面間隔の値になることがわかった。

【0022】

【表1】

試料	加熱脱水温度 (℃)	比表面積 ( $m^2/g$ )	空隙量 ( $ml/g$ )
A	800	0.7	0.005

【0023】

【表2】

試料	加熱脱水温度 (°C)	面間隔 d (111) (Å)	強度 (cps)	半価幅
A	800	4.828	2660	0.21

## 【0024】実施例2

## (1) チタン酸化合物の合成

前記実施例1の(1)に記載された方法に準じて、チタン酸化合物を得た。

## (2) チタン酸リチウム水和物の合成

前記(1)で得られたチタン酸化合物をリパルプして $\text{TiO}_2$ 濃度56.24g/lのスラリーを得た。このスラリー1.494lと純水0.208lを314ツ口フラスコに仕込み、スラリーの温度が10~15°Cになるように氷冷しながら、3.075Nの水酸化リチウム水溶液を1時間かけて加え、次いで、純水0.376lを加えて1時間攪拌し熟成した。次に、このようにして得られたスラリーをオートクレーブに仕込み、170°Cの温度で4時間水熱処理した。次いで、水熱処理後のスラリーを濾過した後、洗浄せずに110°Cの温度で乾燥して、チタン酸リチウム水和物を得た。

【0025】このようにして得られたチタン酸リチウム水和物の物性を調べた。その結果、このチタン酸リチウム水和物は、電子顕微鏡観察により、長径が0.8 $\mu\text{m}$ 、短径が0.65 $\mu\text{m}$ 、厚さ20nm程度の極薄い板状形状を有していることがわかった。比表面積は119.2 $\text{m}^2/\text{g}$ であり、空隙量は0.408 $\text{ml}/\text{g}$ であった。なお、空隙量の測定には、日本ベル社製、ベルソープ-28を用いた。また、X線回折の回折パターンから、結晶性に優れていることがわかった。さらに、化学分析によると、その成分割合は、Ti 43.1重量%、Li 4.85重量%、 $\text{NH}_4 < 0.01$ 重量%、 $\text{Cl} < 0.005$ 重量%であり、X線回折から $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の存在が確認された。さらに、DSC分析によると、208°Cで結晶水を放出して $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ に相転移し、345°Cで結晶化することがわかった。

## 【0026】(3) チタン酸リチウムの合成

前記(2)で得られたチタン酸リチウム水和物を瑪瑙乳鉢で粉砕した後、粉砕物15gをアルミナ坩堝に計り取り、800°Cの温度に設定した電気炉に入れ、2時間大気中で加熱脱水して、本発明のチタン酸リチウム(試料B)を得た。

【0027】このようにして得られたチタン酸リチウムの物性を調べた。その結果、このチタン酸リチウムは、緻密な板状形状を有する微粒子であることがわかった。また、X線回折の回折パターンから $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ であることを確認した。

## 【0028】実施例3

実施例2において、水熱処理温度を150°Cとすること以外は実施例2と同様に処理して、チタン酸リチウム水和物を得た。

【0029】このようにして得られたチタン酸リチウム水和物の物性を調べた。その結果、このチタン酸リチウム水和物は、電子顕微鏡観察により、長径が0.8 $\mu\text{m}$ 、短径が0.65 $\mu\text{m}$ 、厚さ20nm程度の極薄い板状形状を有していることがわかった。比表面積は130.1 $\text{m}^2/\text{g}$ であり、空隙量は0.327 $\text{ml}/\text{g}$ であった。なお、空隙量の測定には、日本ベル社製、ベルソープ-28を用いた。また、X線回折の回折パターンから、結晶性に優れていることがわかった。さらに、化学分析によると、その成分割合は、Ti 43.2重量%、Li 4.80重量%、 $\text{NH}_4 < 0.01$ 重量%、 $\text{Cl} < 0.005$ 重量%であり、X線回折から $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の存在が確認された。さらに、DSC分析によると、206°Cで結晶水を放出して $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ に相転移し、355°Cで結晶化することがわかった。

## 【0030】(3) チタン酸リチウムの合成

前記のチタン酸リチウム水和物を瑪瑙乳鉢で粉砕した後、粉砕物15gをアルミナ坩堝に計り取り、800°Cの温度に設定した電気炉に入れ、2時間大気中で加熱脱水して、本発明のチタン酸リチウム(試料C)を得た。

【0031】このようにして得られたチタン酸リチウムの物性を調べた。その結果、このチタン酸リチウムは、緻密な板状形状を有する微粒子であることがわかった。また、X線回折の回折パターンから $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ であることを確認した。

## 【0032】実施例4

## (1) チタン酸化合物の合成

前記実施例1の(1)に記載された方法に準じて、チタン酸化合物を得た。

## (2) チタン酸リチウム水和物の合成

前記(1)で得られたチタン酸化合物をリパルプして $\text{TiO}_2$ 濃度55.02g/lのスラリーを得た。このスラリーのpHは6.90であり、導電率は330 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であった。このスラリー3.64lを514ツ口フラスコに仕込み、スラリーの温度が10~15°Cになるように氷冷しながら、84.97gの水酸化リチウム水塩を純水360mlに溶解した水溶液を1時間かけて加え、その後、1時間熟成した。添加終了後のスラリーのpHは12.1であり、 $\text{TiO}_2$ 濃度は50g/lであった。また、添加したリチウム化合物は、Li/Ti

モル比が0.8であった。次に、このようにして得られたスラリーを95℃に昇温し、その温度で2時間反応させた。次いで、得られた反応スラリーを冷却し、次いで、汙過した後、洗浄せずに50℃の温度で乾燥して、チタン酸リチウム水和物を得た。

【0033】このようにして得られたチタン酸リチウム水和物の物性を調べた。その結果、このチタン酸リチウム水和物は、電子顕微鏡観察により、300nm程度の微粒子の集合体であり、極薄い板状形状を有していることがわかった。また、化学分析によると、その成分割合は、Ti44.1重量%、Li4.61重量%、NH<sub>4</sub>0.02重量%、Cl<0.005重量%であり、その組成はX線回折からLi<sub>1.33</sub>Ti<sub>1.67</sub>O<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>Oの存在が確認された。さらに、DSC分析によると、348℃で結晶水を放出してLi<sub>1.33</sub>Ti<sub>1.67</sub>O<sub>4</sub>に相転移し、476℃で結晶化することがわかった。

【0034】(3)チタン酸リチウムの合成  
前記(2)で得られたチタン酸リチウム水和物を瑪瑙乳鉢で粉碎した後、粉碎物15gをアルミナ坩堝に計り取り、700℃、800℃の温度に設定した電気炉に入れ、2時間大気中で加熱脱水して、本発明のチタン酸リチウム(試料D、E)を得た。

試料	加熱脱水温度 (℃)	面間隔d(111) (オングストローム)	強度 (cps)	半価幅
D	700	4.844	1565	0.24
E	800	4.844	1776	0.21

#### 【0038】実施例5

実施例2において、水酸化リチウム水溶液を1時間かけて加えた後、8.71Nのアンモニア水溶液0.138lと純水0.238lを加えて1時間攪拌し熟成すること以外は実施例2と同様に処理して、チタン酸リチウム水和物を得た。なお、水熱処理時のアンモニウム化合物の濃度は0.5モル/lである。

【0039】このようにして得られたチタン酸リチウム水和物の物性を調べた。その結果、このチタン酸リチウム水和物は、電子顕微鏡観察により、長径が0.8μm、短径が0.65μm、厚さ20nm程度の極薄い板状形状を有していることがわかった。比表面積は126.9m<sup>2</sup>/gであり、空隙量は0.389ml/gであった。なお、空隙量の測定には、日本ベル社製、ベルソーバー28を用いた。また、X線回折の回折パターンから、結晶性に優れていることがわかった。さらに、化学分析によると、その成分割合は、Ti43.0重量%、Li4.83重量%、NH<sub>4</sub>0.05重量%、Cl<0.005重量%であり、X線回折からLi<sub>1.33</sub>Ti<sub>1.67</sub>O<sub>4</sub>・H<sub>2</sub>Oの存在が確認された。さらに、DSC分析によると、208℃で結晶水を放出してLi<sub>1.33</sub>Ti

【0035】このようにして得られたチタン酸リチウムの物性を調べた。その結果、このチタン酸リチウムは、電子顕微鏡観察により、最長粒子径が2~3μm程度の微粒子であり、極薄い板状形状を有していることがわかった。次に、BET方式による比表面積の測定結果と窒素吸着による空隙量の測定結果を表3に示す。この結果から、比表面積が小さく、空隙量が少ない緻密なチタン酸リチウムであることがわかった。また、X線回折の回折パターンからLi<sub>1.33</sub>Ti<sub>1.67</sub>O<sub>4</sub>であること、さらに、表4に示すような面間隔の値になることがわかった。

#### 【0036】

【表3】

試料	加熱脱水温度 (℃)	比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	空隙量 (ml/g)
D	700	0.57	0.004
E	800	0.13	0.004

#### 【0037】

【表4】

i<sub>1.67</sub>O<sub>4</sub>に相転移し、344℃で結晶化することがわかった。

#### 【0040】(3)チタン酸リチウムの合成

前記のチタン酸リチウム水和物を瑪瑙乳鉢で粉碎した後、粉碎物15gをアルミナ坩堝に計り取り、800℃の温度に設定した電気炉に入れ、2時間大気中で加熱脱水して、本発明のチタン酸リチウム(試料F)を得た。

【0041】このようにして得られたチタン酸リチウムの物性を調べた。その結果、このチタン酸リチウムは、緻密な板状形状を有する微粒子であることがわかった。また、X線回折の回折パターンからLi<sub>1.33</sub>Ti<sub>1.67</sub>O<sub>4</sub>であることを確認した。

#### 【0042】実施例6

実施例2において、水酸化リチウム水溶液を1時間かけて加えた後、8.71Nのアンモニア水溶液0.276lと純水0.11lを加えて1時間攪拌し熟成すること以外は実施例2と同様に処理して、本発明のチタン酸リチウム水和物を得た。なお、水熱処理時のアンモニウム化合物の濃度は1.0モル/lである。

【0043】このようにして得られたチタン酸リチウム水和物の物性を調べた。その結果、このチタン酸リチウ

ム水和物は、電子顕微鏡観察により、長径が $0.8\mu\text{m}$ 、短径が $0.65\mu\text{m}$ 、厚さ $20\text{nm}$ 程度の極薄い板状形状を有していることがわかった。比表面積は $113.9\text{m}^2/\text{g}$ であり、空隙量は $0.559\text{ml}/\text{g}$ であった。なお、空隙量の測定には、日本ベル社製、ベルソーバー28を用いた。また、X線回折の回折パターンから、結晶性に優れていることがわかった。さらに、化学分析によると、その成分割合は、 $\text{Ti}42.7\text{重量}\%$ 、 $\text{Li}4.97\text{重量}\%$ 、 $\text{NH}_40.05\text{重量}\%$ 、 $\text{Cl}<0.005\text{重量}\%$ であり、X線回折から $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の存在が確認された。さらに、DSC分析によると、 $209^\circ\text{C}$ で結晶水を放出して $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ に相転移し、 $334^\circ\text{C}$ で結晶化することがわかった。

#### 【0044】(3) チタン酸リチウムの合成

前記のチタン酸リチウム水和物を瑪瑙乳鉢で粉碎した後、粉碎物 $15\text{g}$ をアルミナ坩堝に計り取り、 $800^\circ\text{C}$ の温度に設定した電気炉に入れ、2時間大気中で加熱脱水して、本発明のチタン酸リチウム(試料G)を得た。

【0045】このようにして得られたチタン酸リチウムの物性を調べた。その結果、このチタン酸リチウムは、緻密な板状形状を有する微粒子であることがわかった。また、X線回折の回折パターンから $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ であることを確認した。

【0046】水熱処理の際にアンモニウム化合物を存在させて得られた試料F、G(実施例5、6)とアンモニウム化合物を存在させずに得られた試料B(実施例2)とを比較すると、アンモニウム化合物を存在させた試料F、Gの方が同じ水熱処理温度では結晶性のよい形状の整ったチタン酸リチウムが得られることがわかった。

【0047】前記の実施例1～6で得られた試料A～Gを用いた場合には、所望のリチウム電池用負極、さらにはリチウム電池が得られることを確認した。

#### 【0048】

【発明の効果】本発明は、薄片状あるいは板状の粒子形状を有することを特徴とする緻密なチタン酸リチウムであって、リチウムイオンのドーブ、脱ドーブをすみやかに行うことができるため、リチウム電池用負極などの特性に優れたものとなる。また、本発明のチタン酸リチウムは、緻密であり、しかも、粒子の大きさや形状が制御されているため、紫外線吸収材などの種々の用途に利用できる有用な化合物である。

【0049】また、本発明は、チタン化合物とアンモニウム化合物とを水中で反応させてチタン酸化合物を得る工程、該チタン酸化合物とリチウム化合物とを水中で反応させてチタン酸リチウム水和物を得る工程、該チタン酸リチウム水和物を熱処理する工程からなることを特徴とするチタン酸リチウムの製造方法であって、前記のチタン酸リチウムを効率よく得ることができる方法である。

【0050】さらに、本発明は、前記のチタン酸リチウムからなることを特徴とするリチウム電池用負極であり、さらには、その負極を用いてなることを特徴とするリチウム電池であって、優れた電池特性を有し、一次電池または二次電池として使用できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られたチタン酸リチウム(試料A)の粒子形状を示す電子顕微鏡写真である。

【図2】実施例1で得られたチタン酸リチウム(試料A)のX線回折図形である。

【図3】実施例4で得られたチタン酸リチウム(試料D)の粒子形状を示す電子顕微鏡写真である。

【図4】実施例4で得られたチタン酸リチウム(試料D)のX線回折図形である。

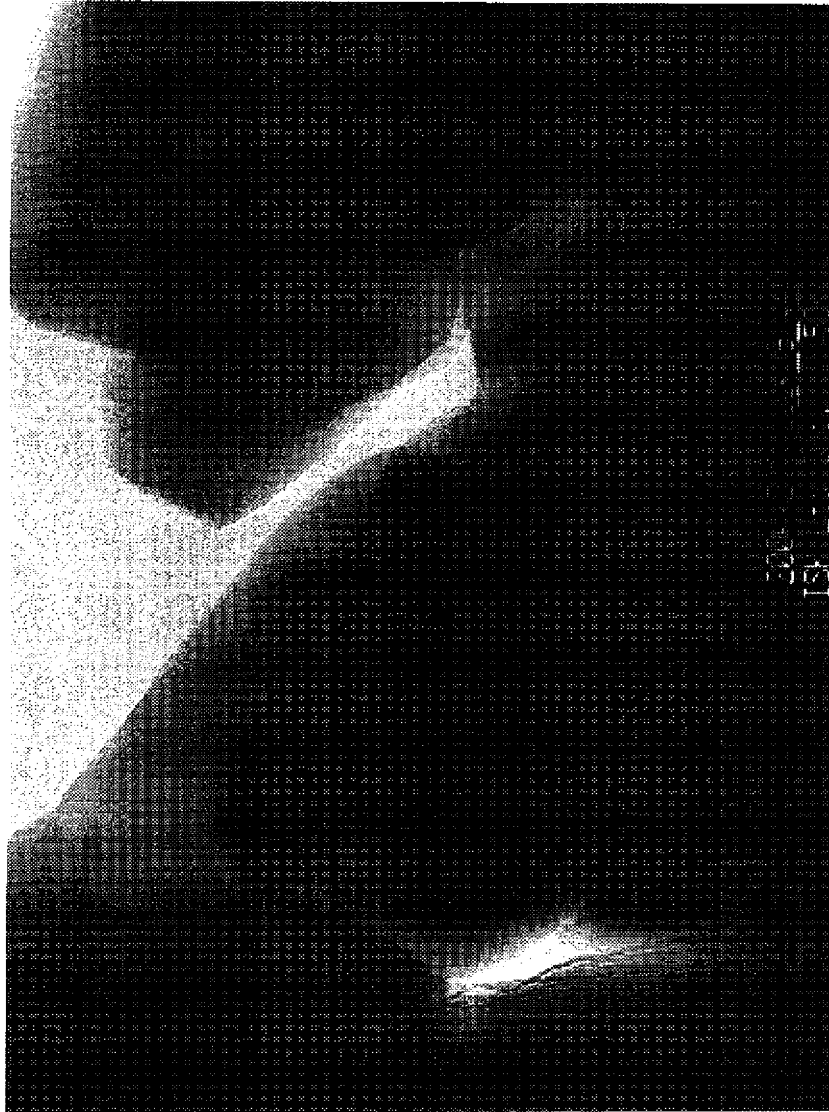
【図5】実施例4で得られたチタン酸リチウム(試料E)の粒子形状を示す電子顕微鏡写真である。

【図6】実施例4で得られたチタン酸リチウム(試料E)のX線回折図形である。

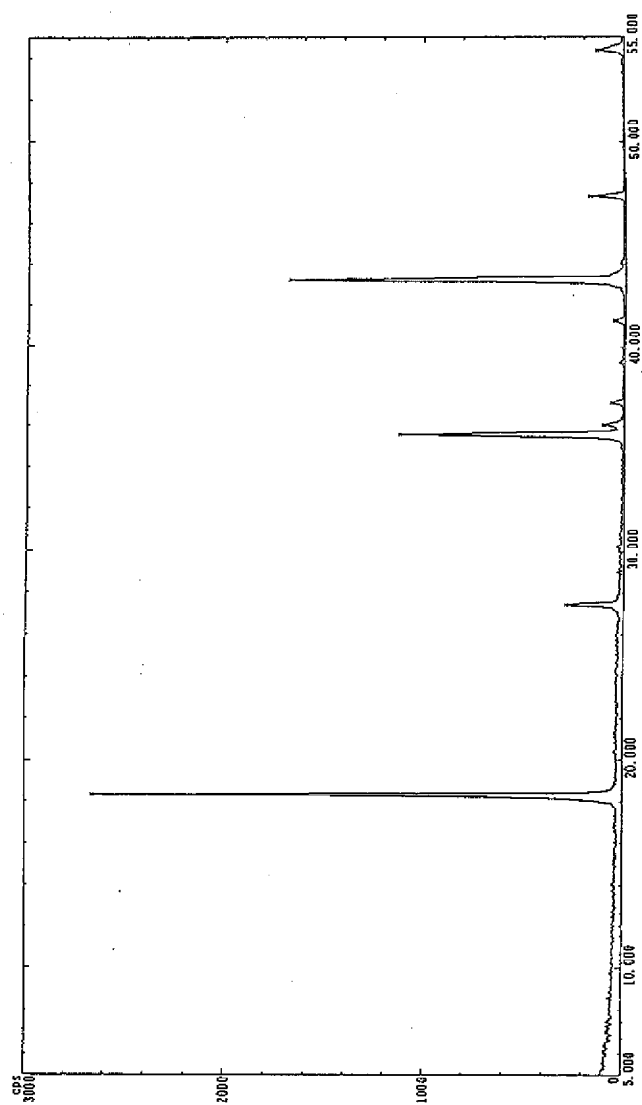


【図1】

図面代用写真



【図2】

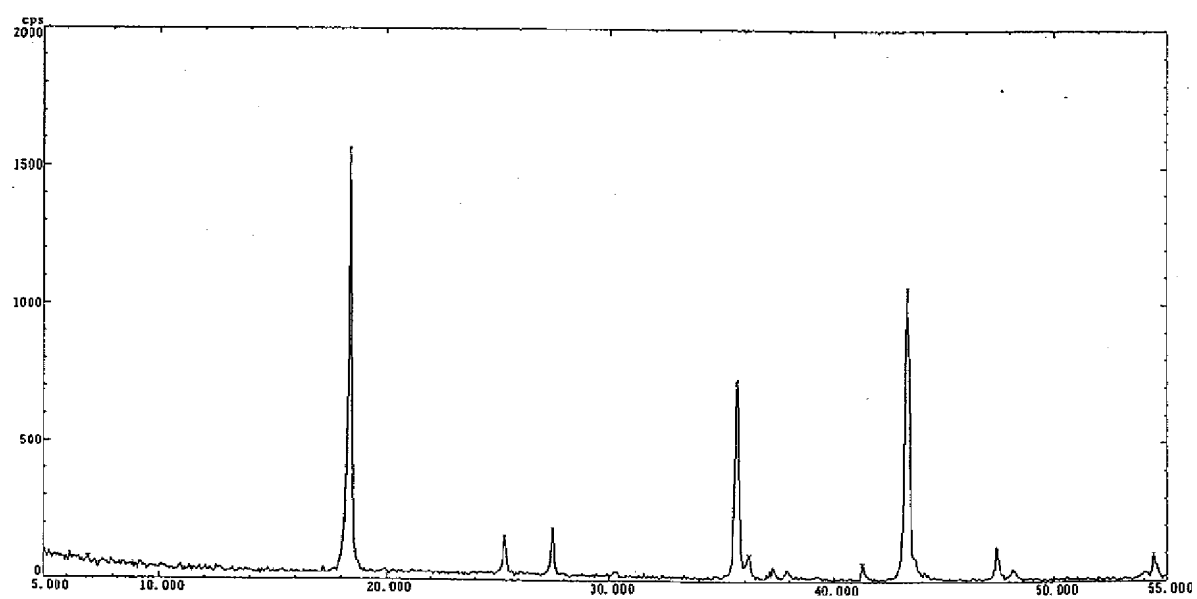


【図3】

図面代用写真



【図4】

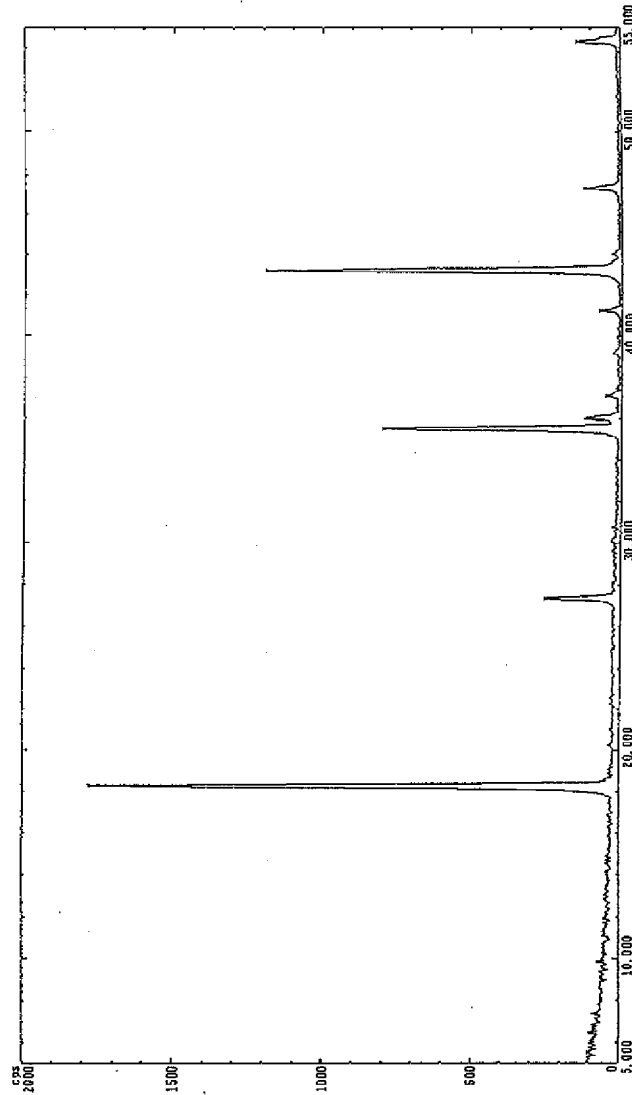


【図5】

図面代用写真



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H O 1 M 6/16  
10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

H O 1 M 6/16  
10/40

技術表示箇所

Z  
Z